

Helsinki 18.6.2004

2003/043

PCT/FI2004/000456

ETUOIKEUSTODISTUS
P R I O R I T Y D O C U M E N T

REC'D 10 AUG 2004
WIPO PCT



Hakija
Applicant

Outokumpu Oyj
Espoo

Patentihakemus nro
Patent application no

20031146

Tekemispäivä
Filing date

12.08.2003

Kansainvälinen luokka
International class

B01D

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä elohopean poistamiseksi rikkihaposta tiosulfaattisaostuksella"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Pirjo Kalla
Tutkimussihteeri

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001
Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

MENETELMÄ ELOHOPEAN POISTAMISEKSI RIKKIHAPOSTA TIOSUL- FAATTISAOSTUKSELLA

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään elohopean poistamiseksi laimeasta rikkihaposta. Menetelmän mukaisesti rikkihappoliuosta pestäään vesiliuoksellalla, joka sisältää tiosulfaattia, joka saostaa rikkihappoliuoksessa olevan elohopean joko elohopeasulfidina tai klooripitoisessa ympäristössä elohopeasulfidi-elohopeakloridi-kaksoissuolana. Syötettävän tiosulfaatin määrä säädetään sellaiseksi, että se saostaa rikkihappoliuoksessa olevan elohopean, mutta ei vielä muodosta elementtirikkiä.

- Rikkidioksidipitoisista kaasuista kuten sinkki- ja kuparirikasteen pasutus- ja sulattokaasuista valmistetaan yleensä rikkihappoa. Kaasut johdetaan pesutorneihin, joissa niitä pestäään laimealla rikkihapolla, jonka väkevyys on luokkaa 35 – 45 p-%. Elohopea poistetaan kaasuista mahdollisimman tarkkaan, mutta pesutornista lähtevän kaasuvirran mukana kulkeutuu myös kaasun pesussa käytetyn laimean rikkihappolioksen pisaroita, joiden Hg-pitoisuus voi olla luokkaa jopa 10 – 20 g/l. Tämä vastaa rikkihapossa, jonka pitoisuus on 40 p-%, määrää 7,7 – 15,3 kg/t H_2SO_4 . Pisaroiden kuljettaman elohopean osuus voi olla monikymmenkertainen kaasumaiseen elohopeaan verrattuna. Elohopean mahdollisimman tarkka poisto kaasujen mukana kulkeutuvista kiertohappopisaroista on siten tärkeää korkealaatuisen rikkihapon valmistamiseksi.
- US-patentissa 6,228,270 kuvataan menetelmä, jonka mukaisesti kaasujen pesuun käytetystä hyvin laimeasta rikkihaposta poistetaan kalkki, elohopea ja seleeni. Rikkihapon pitoisuus on vain 0 - 50 g/l. Epäpuhtaudeet poistetaan liuoksesta ennen kuin se neutraloidaan ja poistetaan vesistöön. Kalkki poistetaan liuoksesta suodattamalla ennen muiden aineiden poistoa.
- Suodatetusta liuoksesta poistetaan elohopea saostamalla se natriumsulfidin

avulla ja seleeni natriumditioniitin avulla. Saostetut epäpuhtaudet poistetaan samassa vaiheessa suodattamalla.

GB-patentissa 1409456 tunnetaan menetelmä, jossa väkevästä rikkihaposta poistetaan elohopeaa lisäämällä happoon tiosulfaattia ja erottamalla syntynyt rikki- ja muu sakka esimerkiksi vaahdottamalla tai suodattamalla. Menetelmän mukaisesti tiosulfaatti hajoaa aina ensin rikkitrioksidiksi ja elementtirikiksi. Menetelmä perustuu periaatteeseen, että tiosulfaatin hajotessa syntyvä elementtirikki on kolloidaalista ja hyvin reaktiivista, ja sillä on hyvin laaja ja aktiivinen pinta. Väkevässä rikkihappoliuoksessa liuenneena oleva elohopea reagoi tämän kolloidaalisen rikkisakan kanssa. Jonkin ajan kuluttua rikkipartikkelit agglomeroituvat partikelikokoon noin 100 µm. Hapossa oleva elohopea saostuu rikin mukana. Tiosulfaattia on edullista syöttää runsaasti ($5\text{--}10 \text{ kg/m}^3$ hoppoa), sillä se saa aikaan rikkiagglomeraattien nopean sedimentoitumisen. Elementtirikki ja elohopea poistetaan rikkihaposta edullisesti vaahdottamalla, jolloin happoon syötetään vaahdotetta ja johdetaan ilmaa. Patentissa kuvattu rikkihappo on happotehtaan lopputuotetta, väkevää rikkihappoa, matalin mainittu pitoisuus on 70 % ja siitä poistettavan liukoisena elohopean määrä on varsin pieni, lähtöpitoisuus maksimissaan noin 25 g/t H_2SO_4 .

GB-patentissa 1409456 esitetty elohopean poistomenetelmä perustuu tiosulfaatin hajoamiseen väkevässä rikkihappoliuoksessa ja muodostuvan rikin reaktiivisuuteen. Tiosulfaattia syötetään runsaasti ylimäärin elohopean sitomiseen tarvittavaan määrään nähdien. Tekstissä on mainittu esimerkiksi, että rikkihapossa on 3,5 g Hg/t H_2SO_4 , ja tästä kohti syötetään tiosulfaattia 1 kg/m^3 H_2SO_4 . Kun rikkihapon happopitoisuus tässä tapauksessa oli 70 p-%, se tarkoittaa, että tiosulfaattia syötettiin 1 kg/1,611 t H_2SO_4 (=621 g/t H_2SO_4). Moolisuhdeissa ilmaistuna se tarkoittaa, että tiosulfaatti/elohopeasuhde on noin 140, kun tiosulfaatin kaava on $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Saostuva rikki poistetaan

vaahdottamalla, mutta tämä on varsin hankala käsittelytapa väkevälle rikkihapolle. Toinen esimerkissä mainittu tapa on suodatus.

- Tämä keksintö kohdistuu menetelmään, jonka avulla elohopeaa poistetaan
- 5 laimeasta rikkihaposta tiosulfaattisaostuksella. Laimealla rikkihapolla tarkoitetaan tässä yhteydessä rikkihapon vesiliuosta, jonka pitoisuus on yleensä luokkaa 35 – 45 p-%. Tällaista on esimerkiksi rikkidioksidipitoisten kaasujen pesussa käytettävä happoliuos. Rikkihapon Hg-pitoisuus on vähintään 1 g/l H_2SO_4 . Tiosulfaatin alkalimetalliyhdisteen vesiliuos johdetaan
 - 10 rikkihappoliukseen, jossa tiosulfaatti reagoi liuoksessa olevan elohopean kanssa muodostaen joko elohopeasulfidia, tai jos pesuliuoksessa on myös kloridia, elohopeasulfidi-elohopeakloridi-kaksoissuolaa. Tiosulfaattia johdetaan pesuliukseen moolisuheteessa korkeintaan 1,0 elohopean määrään nähdien, jotta vältetään haitallinen elementtirikin muodostuminen.
 - 15 Muodostunut saostuma poistetaan rikkihappoliuksesta tyypillisesti suodattamalla.

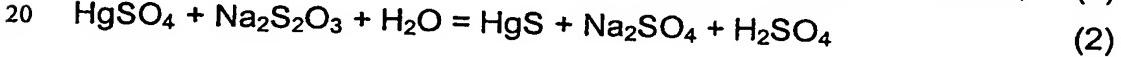
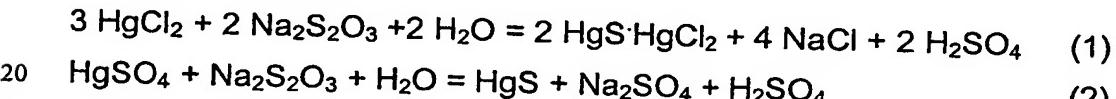
Keksinnön olennaiset piirteet käyvät ilmi oheisista patenttivaatimuksista.

- 20 Kun rikkidioksidipitoisia kaasuja pestään pesutorneissa laimealla rikkihappoliuksella, kaasuista peseyytyy myös ainakin osa niissä olevasta elohopeasta. Elohopea kumuloituu siten pesutornien kiertohappoon, ja kun näitä hoppisaroita pääsee kulkeutumaan kaasujen mukana, ne nostavat valmistetavan väkevän rikkihapon Hg-pitoisuutta.
- 25 Rikkidioksidipitoisten kaasujen mukana on useimmiten myös kloridia, jolloin kaasuissa oleva elohopea liukenee pesuliukseen elohopeakloridina ja myös pysyy siinä (liuenneena ollessaan) kloridina. Kloridivapaaseen pesuliukseen elohopea liukenee sulfaattina. Kun pesuliuos sisältää kloridia,
- 30 tiosulfaattia johdetaan moolisuheteessa korkeintaan 0,67 elohopean määrään

nähden, ja jos pesuliuos on kloridivapaa, tiosulfaattia johdetaan moolisuhteessa korkeintaan 1,0.

- Elohopea poistetaan pesutornin kiertohaposta yleisesti saostamalla se sopivana, pesuliukseen liukenedottomana yhdisteenä, kuten Hg-selenidinä, Hg-sulfidina tai muuna liukenedottomana elohopeasuolana. Saostus voidaan tehdä suoraan pesutornin kiertoliukoksesta, jolloin syntynyt sakka poistetaan tornin alitteena. Toinen vaihtoehto on saostaminen pesutornilta erotettavasta sivuvirrasta, josta sakka poistetaan esimerkiksi 10 suodattamalla.

Nyt on todettu, että myös laimeaan rikkihappoliukseen liuennutta elohopeaa voidaan poistaa saostamalla se tiosulfaatin alkalisen metallisuolan avulla. Esimerkiksi natriumtiosulfaatti, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, on 15 osoittautunut käyttökelpoiseksi yhdisteeksi. Kokeissa on myös todettu, että tiosulfaatti reagoi suoraan elohopeaionien kanssa, eikä muodosta ensin alkainerikkifaasia. Seuraavat reaktiot tapahtuvat tiosulfaatin reagoidessa elohopean kanssa:



Tiosulfaatin hajoaminen elementtirikiksi alkaa vasta sen jälkeen, kun kaikki elohopea on kokonaisuudessaan saostunut liuoksesta. Koska alkainerikki vaikeuttaa pesutorneilla muodostuvan sakan käsittelyä, sen esiintyminen on 25 ei-toivottua. Kuten edellä nähdään, reaktiossa 1 tiosulfaatin ja elohopean moolisuhde on 2/3 ja reaktiossa 2 moolisuhde on 1. Kun nyt kiertohappoon syötetään tiosulfaattia sellainen määrä, että sen moolisuhde kiertohapossa olevaan elohopeaan nähdä tulee kloridipitoisessa liuoksessa korkeintaan 2/3 ja kloridivapaassa liuoksessa korkeintaan 1, voidaan elohopea poistaa 30 kiertohaposta ilman, että muodostuu haitallista elementtirikkiä.

Keksintöä kuvataan vielä oheisen esimerkin ja kuvan 1 avulla, jolloin kuva 1 esittää graafisesti elohopean saostumista rikkihappoliuoksesta natriumtiosulfaatin avulla ajan funktiona lämpötilassa 60 °C.

5 Esimerkki 1

- Pienoisreaktoriin johdettiin 2000 ml laimeaa rikkihappoliusta, jota oli käytetty pesutorneissa tapahtuvan rikkidioksidipitoisen kaasun pesuun ja jossa oli elohopeaa. Liuos lämmitettiin ensimmäisessä ja kolmannessa 10 kokeessa lämpötilaan 60 °C ja toisessa kokeessa lämpötila oli 25 °C. Kahdessa ensimmäisessä liuoksessa oli mukana kloridia, mutta ei kolmannessa. Liuokseen lisättiin 1-molaarista natriumtiosulfaattiliuosta nestepinnan alle 42-43 ml 20 min välein. Tuloksia kuvataan oheisessa taulukossa 1.

15

Taulukko 1

		Koe 1 60 °C	Koe 2 25 °C	Koe 3 60 °C
H_2SO_4 (g/l)		520	472	556
Cl^- (g/l)		13,3	15,3	-
Aika (min)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Hg}^{2+}$ (mol/mol)	Hg(liu) (g/l)	Hg(liu) (g/l)	Hg(liu) (g/l)
0	0	16,6	17,4	17,4
1	0,25	11,4	12,0	7,2
20	0,25	11,1	11,2	7,2
40	0,50	5,2	3,1	0,35
60	0,75	0,007	<0,0001	<0,0001
80	1,00	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Tuloksista nähdään, että liuenneen elohopean (Hg(liu)) määrä oli pudonnut pääosin alle 0,1 mg/l, kun tiosulfaatin ja elohopean moolisuhde on 0,75.

Kokeiden aikana suoritettu Redox-potentiaalin mittaus osoitti, että elohopean saostuminen oli kuitenkin päättynyt jo tätä aikaisemmin, moolisuhdeella 0,67. Tämä on nähtävissä kuvan 1 Redox-potentiaalikäyrästä ja siinä esiintyvästä muutoskohdasta, joka vastaa moolisuhdetta 0,67. Röntgendiffraktio-analyysillä todettiin, että elohopea saostuu kloridipitoisesta pesuliuoksesta muodossa $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2 = 2\text{HgS}\cdot\text{HgCl}_2$. Yhdiste tunnetaan luonnonmineraalina nimellä corderoiitti. Kloridittomasta liuoksesta elohopea saostuu sulfidina HgS. Kokeiden aikana ei havaittu rikin muodostumista ennen kuin tiosulfaatti/elohopea-moolisuhde oli yli 0,75.

10

Kuten esimerkistäkin nähdään, menetelmän avulla voidaan poistaa elohopea laimeasta rikkihaposta varsin hyvin, huonoimmillaankin elohopeapitoisuus oli 7 mg/l ja useimmissa kokeissa alle 1 mg/l. Jos lasketaan karkeasti, että elohopean määräksi jäätä 1- 5 mg/l, tämä vastaa rikkihapossa, jonka pitoisuus 15 on 40 p-%, pitoisuutta 1 – 4 ppm. Siten menetelmällä on saavutettu sille asetettu tavoite eli elohopean poisto laimeasta rikkihappoliuoksesta.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä elohopean poistamiseksi laimeasta rikkihapon vesiliuoksesta, tunnettu siitä, että rikkihappoliuokseen, jonka happopitoisuus on 35 – 45 p-% ja Hg-pitoisuus vähintään 1 g/l, johdetaan tiosulfaatin alkalimetalliyhdisteen vesiliuosta moolisuhteessa, joka vastaa korkeintaan 1-kertaisesti happoliuokseen liuenneen elohopean määrää, jolloin elohopea reagoi tiosulfaatin kanssa saostaen liuoksessa olevan elohopean.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että elohopea saostetaan elohopeasulfidina HgS .
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että rikkihapon vesiliuos sisältää kloridi-ioneja, jolloin elohopea on liuoksessa elohopeakloridina.
- 20 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että rikkihappoliuokseen johdetaan tiosulfaatin alkalimetalliyhdisteen vesiliuosta moolisuhteessa, joka vastaa korkeintaan 0,67-kertaisesti happoliuokseen liuenneen elohopean määrää.
- 25 5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kloridipitoisessa ympäristössä elohopea otetaan talteen kaksoissuolana $2HgS \cdot HgCl_2$.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että tiosulfaatin alkaliyhdiste on natriumtiosulfaatti, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.
- 30 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saostettu elohopeasakka otetaan talteen suodattamalla.

(57) TIIVISTELMÄ

Keksintö kohdistuu menetelmään elohopean poistamiseksi laimeasta rikkihaposta. Menetelmän mukaisesti rikkihappoliuosta pestäään vesiliuoksella, joka sisältää tiosulfaattia, joka saostaa rikkihappoliuoksessa olevan elohopean joko elohopea-sulfidina tai kloridipitoisessa ympäristössä elohopea-sulfidi-elohopeakloridi-kaksoissuolana. Syötettävän tiosulfaatin määrä säädetään sellaiseksi, että se saostaa rikkihappoliuoksessa olevan elohopean, mutta ei vielä muodosta elementtirikkiä.

L7
FIG. 1

